

УДК 622.7

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ

© 2013 г. Д.В. Абрютин, К.А. Стрельцов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Представлен обзор результатов последних зарубежных исследований в области применения ионной флотации при извлечении ионов цветных, редких и благородных металлов. Анализируемая информация систематизирована по извлекаемому иону металла – коллигенду.

**Ключевые слова:** ионная флотация, коллигенд, ионы металлов, обзор.

A review of the results of the last foreign investigations is presented in the field of ionic flotation application during extraction of ions of color, rare, and precious metals. The analyzed information is systematized in extracted metal ion (colligend).

**Key words:** ionic flotation, colligend, metal ions, review.

В настоящее время в цветной металлургии для селективного извлечения металлов из растворов используют, как правило, процессы сорбции и экстракции. Достоинства этих процессов общепризнанны. Однако в связи с увеличением потребления минерального сырья, а также снижением содержания извлекаемого металла возрастает объем перерабатываемых растворов с низкой (от единиц до 50 мг/л) концентрацией извлекаемого компонента. В этом случае требуются существенное улучшение кинетических характеристик ионного обмена и снижение потерь органической фазы при жидкостной экстракции. В то же время процесс ионной флотации (или флотации осадков) хорошо себя зарекомендовал при необходимости работы с большими объемами растворов различной кислотности и весьма малой концентрацией извлекаемого металла.

Основные термины, связанные с процессом ионной флотации, были введены Ф. Себбой [1]. К настоящему времени основным русскоязычным изданием, посвященным химическим и физико-химическим закономерностям ионной флотации, а также практическому применению этого процесса, служит монография А.М. Гольмана [2]. Из последних отечественных работ хочется отметить большую обзорную статью [3], в которой рассмотрены принципы выбора и практика использования реагентов-собирателей при ионной флотации и флотации осадков ряда металлов.

Цель настоящей работы — обзор и обсуждение результатов последних зарубежных исследований в этой области. Анализируемая информация систематизировалась по извлекаемому иону металла — коллигенду.

### ТЯЖЕЛЫЕ ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

При извлечении тяжелых цветных металлов с помощью ионной флотации практически во всех случаях достигается высокая степень извлечения. Так, ее максимальная величина 99 % получена при  $\text{pH} = 6,5\div 6,7$  для  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{pH} = 9,0$  для  $\text{Ni(II)}$  с использованием алкилгидроксамовой кислоты (C6—C18) [4]. Также этот собиратель дал высокие показания при извлечении кобальта [5].

В работе [6] при извлечении ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ ) из водных растворов методом ионной флотации в колонном аппарате с воздушной аэрацией в качестве собирателя применяли додецилсульфат натрия, пенообразователем служил метил-изобутилкарбинол. Исследовались зависимости эффективности и кинетики флотации ионов от молярного соотношения металл/ПАВ, времени флотации, расхода воздуха. Определено, что зависимость извлечения меди и цинка от времени флотации — линейно возрастающая.

В работе [7] изучен процесс извлечения ряда металлов (Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Ni, Fe) из промышлен-

**Абрютин Д.В.** — канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения руд цветных и редких металлов МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел./факс: (499) 236-50-57. E-mail: [adminopr@msis.ru](mailto:adminopr@msis.ru).

**Стрельцов К.А.** — аспирант этой кафедры. E-mail: [mail@tbooks.ru](mailto:mail@tbooks.ru).

ных сточных вод. Извлечение отличается для каждого из металлов, зависит от pH и варьируется от 96 до более чем 99 %.

Додецилбензосульфат натрия и цетилпиридиния хлорид использовались в работе [8] для ионной флотации цинка (II) и кадмия (II). Эффективность разделения кадмия и цинка с помощью цетилпиридиния хлорида в присутствии галогенидов в интервале концентраций металлов от 0,001 до 1 моль/л возрастает в последовательности: фторид < хлорид < < бромид < иодид. Во многих работах в качестве собирателя для ионной флотации тяжелых цветных металлов применялся додецилсульфат натрия [9–14].

Выполнялись [15] термодинамические расчеты для моделирования процесса флотации ионов меди из систем додецилсульфат—медь, тетрадецилсульфат—медь и гексадецилсульфат—медь. Поверхностное натяжение этих растворов изменялось линейно в зависимости от концентрации алкилсульфатов. Из полученных линейных уравнений следовало, что в системе медь—алкилсульфат свободная энергия Гиббса адсорбции уменьшалась на 2,16 кДж/моль для каждой дополнительной  $\text{CH}_2$ -группы в алкильной цепи. Уравнение адсорбции Гиббса было использовано для оценки адсорбционных плотностей меди как функции от времени.

Извлечение на уровне 97 % достигалось при ионной флотации кадмия додецилсульфатом в работе [16], где в качестве пенообразователя применялись изопропанол и метилизобутилкарбинол. Изучалось [17] извлечение ионов меди из разбавленных водных растворов (10 мг/л) с использованием додецилсульфата натрия методами ионной флотации, флотации осадка, а также адсорбционной коллоидной флотации. Достигнуто извлечение меди 94,8 % (в случае ионной флотации) при pH = 10 и времени флотации 10 мин.

При исследовании [18] извлечения цинка и кадмия с применением собирателя марки «Tween 80» (неионогенное ПАВ), натриевой соли жирной кислоты (ПАВ натурального происхождения) и стеарата (анионное ПАВ) установлено, что эффективность адсорбционной коллоидной флотации зависит от процентного содержания гидроксидов, а ионной — только от концентрации собирателя. В некоторых работах [19–21] для извлечения кадмия использовался цетилтриметиламмония бромид.

Целью ряда работ было определение оптимального собирателя для разделения ионов тяжелых

цветных металлов. Так, в работе [22] выявлено, что наилучшее отделение кадмия и свинца от цинка достигается применением пиридинилпроизводных дифосфаза кроун-эфиров с добавлением неионогенного пенообразователя (Rokafenol N-8). А в работе [23] установлен порядок селективности извлечения додецилсульфатом натрия — медь < кальций < < свинец.

При использовании в качестве собирателя  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -CD-полимер) степень удаления металлов снижается с увеличением молекулярной массы  $\beta$ -CD-полимеров [24].

Необходимо отметить работу [25], посвященную извлечению меди с помощью ионной флотации с ксантогенатом, флотации осадков после осаждения меди в виде гидроксида и сорбционной флотации с применением цеолитов в качестве сорбентов. В работе делается одна из немногих попыток оценить экономическую эффективность использования указанных методов. В лабораторных условиях было исследовано удаление меди и свинца из растворов, моделирующих кислые шахтные воды, посредством сорбции металлов на металлургическом печном шлаке с последующей его флотацией. Кальциевый стекловидный тип шлака имеет значительную площадь поверхности и большую пористость. Процесс был опробован на кислых шахтных водах золотого рудника в ЮАР [26].

Исследовался также процесс флотации ионов цинка, в котором в качестве носителя применялся цеолит [27]. В работе [28] собирателем для ионной флотации цинка служил липофильный лареат-эфир. Для флотации меди использовались  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -CD-полимер), «Rokafenol N-8» [29], 2-гидрокси-5-бензоксим [30] и производные роданина [31].

Роль собирателя для ионной флотации висмута выполняла смесь сульфата аммония, иодита калия и роданина. Висмут извлекался селективно со степенью извлечения 97,4–100,0 %. Ионы цинка, марганца, никеля, кобальта, меди и железа при этом не флотировались [32].

## РЕДКИЕ И ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

Для извлечения циркония применялся алкилсульфат с различными углеводородными радикалами, содержащими 10, 12 и 14 атомов углерода [33]. Для извлечения германия использовался лаурил-амин [34].

Моно- или диалкилсульфаты, как и в случае извлечения тяжелых цветных металлов, также применяются при ионной флотации редкоземельных металлов [35].

Целый ряд реагентов: этилбутилдибензо-16-N-5-оксиметилфосфатная кислота, 3-децилдибензо-16-N-5-оксипропансульфонат натрия и децилдибензо-16-N-5-оксиуксусная кислота — использовались для извлечения кобальта, стронция и цезия [36].

В работе [37] с помощью эриохромцианина R в качестве собирателя при pH = 2 цирконий (IV) извлекается селективно с максимальной эффективностью, тогда как гафний (IV) полностью отделяется при pH = 7,0÷7,5. Есть данные об ионной флотации цезия (I), стронция (II) и бария (II) посредством дибензо-16-кроун-5-эфира [38].

Известно, что германий может быть извлечен в раствор выщелачиванием. Он селективно извлекался из растворов выщелачивания зол после газификации углей ионной флотацией при использовании додециламина с различными лигандами в качестве собирателя. В работе [39] установлено, что наилучший результат достигается в случае применения в качестве лиганда катехола, 300 %-ного избытка собирателя и pH = 4÷7. При этих условиях извлечение германия составляло ~100 % при снижении извлечения примесей. При пирометаллургической переработке пены получали продукт, содержащий 53 % Ge.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПЛАТИНОИДОВ

Для извлечения металлов платиновой группы — таких, как родий (III) и палладий (II), использовали додецилбензосульфат натрия [40, 41], для извлечения иридия и рутения — гексадецилпиридиния бромид [42], палладия и платины — гексадецилтрипропиламмония бромид [43].

В качестве собирателя для платины применялся изобутиловый ксантогенат натрия [44].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на большое количество работ, посвященных ионной флотации, флотации осадков и другим разновидностям процесса извлечения ионов из разбавленных растворов, примеров практического применения процесса крайне мало.

Прежде всего, совершенно не очевидно, что со-

биратель, успешно использованный в лабораторных опытах, даст такой же результат при работе с реальными растворами, имея в виду полноту и селективность извлечения. Кроме того, некоторые хорошие собиратели не безвредны для окружающей среды.

К сожалению, на наш взгляд, очень мало исследований по аппаратурному оформлению процесса, в то время как существенным препятствием для внедрения процесса в производство служит отсутствие флотомашин, которые могли бы сочетать большую производительность с высоким извлечением металла в пенный продукт.

Существенной остается проблема, связанная с регенерацией собирателя, особенно в случае флотации осадка, представляющего, в ряде случаев, весьма прочное соединение.

В то же время, как мы полагаем, перспективы процесса очевидны для решения задач как комплексной переработки минерального сырья, так и экологической направленности (например, очистки кислых шахтных вод).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Себба Ф. Ионная флотация. М.: Metallurgia, 1965.
2. Гольман А.М. Ионная флотация. М.: Недра, 1982.
3. Радусев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. // Цв. металлы. 2005. № 7. С. 34.
4. Filcenco A., Georgescu D., Aurelian F., Serban N. // Proc. 8-th Intern. Mineral Processing Symposium «Mineral Processing on the verge of the 21-st Century» (Antalya, Turkey, 16—18 Oct. 2000). Rotterdam, Neth.: Ozbayoglu, Gulhan. A. A. Balkema, 2000. P. 727.
5. Stoica L., Constantin C., Meghea A., Micu O. // J. Environ. Protect. Ecol. 2001. Vol. 2, № 4. P. 1015.
6. Martinez L.A., Coreno A.J., Bolarin M.A. et al. // Afinidad. 2003. Vol. 60, № 506. P. 369.
7. Zubareva G.I. // Russ. J. Non-Ferr. Metals. 2002. Vol. 3. P. 4.
8. Malgorzata U., Wladyslaw W., Cezary K. // Fizykochem. Probl. Miner. 2001. Vol. 35. P. 21.
9. Doyle F.M., Liu Z. // J. Colloid and Interface Sci. 2003. Vol. 258, № 2. P. 396.
10. Ulewicz M., Walkowiak W. // Fizykochem. Probl. Miner. 2002. Vol. 36. P. 225.
11. Zubareva G.I., Bogomyagkov A.B., Maslov A.V., Zubarev M.P. // Russ. J. Non-Ferr. Metals. 2002. Vol. 4. P. 4.
12. Ulewicz M., Walkowiak W. // Fizykochem. Probl. Miner. 2003. Vol. 37. P. 77.

13. Uribe-Salas A., Perez-Garibay R., Nava-Alonso F., Castro-Roman M. // Sep. Sci. Technol. 2005. Vol. 40, № 15. P. 3225.
14. Polata H., Erdogan D. // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 148, № 1-2. P. 267.
15. Zhendong L., Fiona M.D. // Colloids Surf. A. 2001. Vol. 178, № 1-3. P. 79.
16. Scorzelli A.L., Fragomeni M.L. // Miner. Eng. 1999. Vol. 12, № 8. P. 905.
17. Lu J., Wang J., Wang M. et al. // Lanzhou Jiaotong Daxue Xuebao. 2007. Vol. 26. P. 56.
18. Kazimierz J. // J. Colloid and Interface Sci. 2005. Vol. 286, № 2. P. 559.
19. Matis K.A., Zouboulis A.I., Hancock I.C. // Bioresour. Technol. 1994. Vol. 49, № 3. P. 253.
20. Kazimierz J. // J. Colloid and Interface Sci. 1990. Vol. 139, № 1. P. 117.
21. Curtis McDonald, Shahram T. // Microchem. J. 1979. Vol. 24. P. 553.
22. Ulewicz M., Kozłowski C., Walkowiak W. // Międzynarodowa Sesja Naukowa, 2-nd «Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materialowej» (Częstochowa, Poland, June, 2001): Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materialowej Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa, Pol., 2001. P. 125.
23. Zhendong Liu, Fiona M. Doyle // Colloids Surf. A. 2001. Vol. 178, № 1-3. P. 93.
24. Tomasz G., Cezary A.K., Jacek J.K. et al. // Carbohydr. Polym. 2005. Vol. 59, № 2. P. 211.
25. Lazaridis N.K., Peleka E.N., Karapantsios Th.D., Matis K.A. // Hydrometallurgy. 2004. Vol. 74, № 1-2. P. 149.
26. Feng D., J. van Deventer J.S., Aldrich C. // Sep. Purific. Technol. 2004. Vol. 40, № 1. P. 61.
27. Matis K.A., Zouboulis A.I., Gallios G.P. et al. // Chemosphere. 2004. Vol. 55, № 1. P. 65.
28. Ulewicz M., Walkowiak W., Bartsch R.A. // Sep. Purific. Technol. 2006. Vol. 48. P. 264.
29. Kozłowski C.A., Girek T., Walkowiak W., Kozłowska J. // J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 2006. Vol. 55. P. 71.
30. Stoica L., Lacatusu I., Cocu F. // Rev. Chim. 2007. Vol. 58. P. 915.
31. Kozłowski C.A., Ulewicz M., Walkowiak W. et al. // Miner. Eng. 2002. Vol. 15, № 9. P. 677.
32. Tu Chang-qing // Huaxue Shiji. 2008. Vol. 30, № 1. P. 40.
33. Bernasconi P., Poirier J.E., Bouzat G. et al. // Int. J. Miner. Process. 1988. Vol. 23, № 3-4. P. 293.
34. Matis K.A., Papadoyannis I.N., Zouboulis A.I. // Ibid. 1987. Vol. 21, № 1-2. P. 83.
35. Lokshin E.P., Vershkov A.V., Vershkova Yu.A. // Metally. 2001. Vol. 1. P. 42.
36. Witold A.C., Grabowska J., Bartsch R.A. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. P. 1479.
37. Akl M.A., Kabil M.A., Abdallah A.M., Ismail D.S. // Ibid. P. 2747.
38. Maciejewski P., Walkowiak W., Ulewicz M. // Międzynarodowa Sesja Naukowa, 5-th «Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materialowej» (Częstochowa, Poland, 2004): Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materialowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa, Pol. 2004. Vol. 2. P. 700.
39. Hernandez-Exposito A., Chimenos J.M., Fernandez A.I. et al. // Chem. Eng. J. 2006. Vol. 118, № 1-2. P. 69.
40. Galvin K.P., Nicol S.K., Waters A.G. // Colloids Surf. 1992. Vol. 64, № 1. P. 21.
41. He Xing-Cun // Talanta. 1991. Vol. 38, № 3. P. 319.
42. Daniel M.D., Scott A.C. // Anal. Chim. Acta. 1985. Vol. 174. P. 279.
43. Eugene W.B., Daniel M.D. // Ibid. 1982. Vol. 134. P. 313.
44. O'Connor C.T., Malysiak V., Shackleton N.J. // Publ. Austral. Inst. Mining and Metall. 2005. Vol. 5. P. 361.